

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 333 048 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(43) Veröffentlichungstag der Patentschrift: 19.05.93

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C25D 11/30**

(21) Anmeldenummer: 89104236.8

(22) Anmeldetag: 10.03.89

(54) Verfahren zur Erzeugung von korrosions- und verschleissbeständigen Schutzschichten auf Magnesium und Magnesiumlegierungen.

(30) Priorität: 15.03.88 DE 3808609

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.09.89 Patentblatt 89/38

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
19.05.93 Patentblatt 93/20

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen:  
DE-A- 3 715 663

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 93, Nr. 24, 15.  
Dezember 1980, Columbus, Ohio, USA. TA-  
NAKA, KENJI "Anodization with coloning of  
magnesium and magnesium alloys." Seiten  
556, 557, Zusammenfassung Nr. 103 804q &  
Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80-54 594

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 93, Nr. 10, 8.  
September 1980, Columbus, Ohio, USA.  
SHOKOSHA K.K. "Surface of treatment of  
magnesium and its alloys." Seite 457, Zu-  
sammenfassung Nr. 227 514q & Jpn. Kokai  
Tokkyo Koho 80-76 094

(73) Patentinhaber: Electro Chemical Engineering  
GmbH  
Poststrasse 9  
Zug(CH)

(72) Erfinder: Schmelling, Edith Lulse  
Platanenweg 12  
W-5040 Brühl-Badorf(DE)  
Erfinder: Röschenbleck, Benno, Prof.Dr.-Ing.  
Gluckstrasse 38  
W-4500 Osnabrück(DE)  
Erfinder: Weidemann, Michael Hans  
Am Langen Hau 18  
W-5014 Kerpen-Horrem(DE)

(74) Vertreter: Eggert, Hans-Gunther, Dr.  
Räderscheidtstrasse 1  
W-5000 Köln 41 (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Magnesium gewinnt als metallischer Leichtbauwerkstoff (Dichte 1,74 g/cm<sup>3</sup>) in vielen Industriezweigen, wie z.B. im Flugzeugbau, in der Raumfahrttechnik, im Feingerätebau, in der optischen Industrie und im Automobilbau zunehmend an Bedeutung. Magnesium hat jedoch als Konstruktionswerkstoff den Nachteil, daß seine Korrosionsbeständigkeit ohne vorhergehende Oberflächenbehandlung gering ist. Es sind verschiedene Methoden bekannt, um die Korrosionsbeständigkeit und Verschleißfestigkeit der Oberfläche von Magnesium und Magnesiumlegierungen zu erhöhen. Zu diesen Verfahren zählen chemische und elektrochemische Verfahren wie z.B. das Chromatieren und die anodische Oxidation.

Bei der anodischen Oxidation tauchen die als Anode geschalteten entfetteten Magnesiumteile in ein Elektrolytbad. Wenn in diesem Elektrolyt ein Strom fließt, wandern die negativ geladenen Anionen zur Anode und werden dort entladen. Hierbei entsteht atomarer Sauerstoff, der zur Bildung von Magnesiumoxid führt. Dieser anodische Überzug ist festhaftend auf der Magnesiumoberfläche verankert.

Die bekannten elektrochemischen Verfahren zur Beschichtung von Magnesium durch anodische Oxidation arbeiten entweder mit starken Oxidationsmitteln oder aber mit Peroxiden oder Substanzen, die bei anodischer Polarisation in Peroxyverbindungen überführt werden (s. z.B. canadische Patentschrift Nr. 568 653). Es kann davon ausgegangen werden, daß der für die Oxidation verantwortliche atomare Sauerstoff durch Zerfall der Peroxyverbindungen gebildet wird, die dann bei hoher Stromdichte in den Poren der auf dem Magnesium befindlichen Isolierschicht wieder neu gebildet werden. Bei Verwendung starker Oxidationsmittel wie Chromat, Vanadat, Permanganat erfolgt die Bildung des atomaren Sauerstoffs durch Reduktion des jeweiligen in dem Oxidationsmittel in seiner höchsten Oxidationsstufe vorhandenen Elements, anschließend erfolgt die Rückoxidation.

Die bei den bekannten Verfahren zur anodischen Oxidation von Magnesium oder Magnesiumlegierungen verwendeten Oxidationsmittel bzw. Peroxyverbindungen enthalten Übergangsmetalle wie z.B. Chrom, Vanadium oder Mangan. Dies hat sich deshalb als nachteilig erwiesen, weil ein Teil dieser Übergangsmetallverbindungen in die auf der Magnesiumoberfläche erzeugte Schutzschicht eingebaut wird, was sich an der Färbung erkennen läßt. Der Einbau dieser Übergangsmetallverbindungen führt zu einer Verringerung der Korrosions- und Verschleißbeständigkeit der Schutzschicht.

Das gleiche gilt für eine Anodisierlösung für anodische Oxidation von Magnesium oder seinen Legierungen, die durch Auflösen von Silikat, Carboxylat und Alkalihydroxid in Wasser hergestellt ist und zusätzlich Borat, Fluorid und Phosphat enthalten kann (DE-A-37 15 663). Diese Anodisierlösung ist alkalireich. Es hat sich aber gezeigt, daß der Einbau von Alkaliionen in die erzeugte Schicht insbesondere die Korrosionsbeständigkeit stark verringert.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht deshalb darin, ein Verfahren zur Erzeugung einer Schutzschicht auf Magnesium oder Magnesiumlegierungen durch anodische Oxidation zur Verfügung zu stellen, bei dem eine Schutzschicht mit erhöhter Korrosionsbeständigkeit und Verschleißfestigkeit erzeugt wird.

Weiter ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Schichten ohne bzw. mit nur sehr geringer Eigenfärbung zu erzeugen, die gut färbbar sind und einen guten Haftgrund für Lackierungen oder Nachbehandlungen abgeben.

Zur Lösung dieser Aufgabe dient ein Verfahren der anodischen Oxidation, bei dem man ein alkaliarmes wässriges Elektrolytbad verwendet, das

a) 10 bis 80 g/l Borat- oder Sulfationen,

b) 10 bis 70 g/l Phosphationen und

c) 5 bis 35 g/l Fluoridionen

und weniger als 100 mg/l Alkaliionen enthält, und das auf einen pH-Wert von 5 bis 11, vorzugsweise 7 bis 9, eingestellt ist.

Die Stromzufuhr erfolgt in der Weise, daß man mit Gleichstrom bei steigender Spannung bis 400 Volt arbeitet und den Gleichstrom kurzzeitig unterbricht oder gegenpolt, um die Ausbildung von Magnesiumphosphat und Magnesiumfluorid und gegebenenfalls Magnesiumaluminat zu ermöglichen.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß sich durch anodische Oxidation auf Magnesium oder Magnesiumlegierungen eine besonders korrosionsfeste und verschleißbeständige Schutzschicht erzeugen läßt, wenn gleichzeitig die im Hauptanspruch genannten Bedingungen eingehalten werden. Um den für die Oxidation des Magnesiums erforderlichen atomaren Sauerstoff anzubieten, verwendet man erfindungsgemäß Borat- oder Sulfatanionen, die Peroxyde bilden, die zwar leicht zerfallen, sich aber infolge der hohen Stromdichte in den Poren der gebildeten Schutzschicht leicht nachbilden. Borat- und Sulfatanionen haben sich hierbei als besonders geeignet erwiesen, da sie infolge der Überführung nur in geringem Maße zur Kathode gelangen und an dieser reduziert werden.

Weiterhin wurde gefunden, daß der Elektrolyt solche Anionen enthalten muß, die mit dem zu oxidierenden Magnesium schwerlösliche Verbindungen bilden. Erfindungsgemäß kommen hier Phosphationen in Kombination mit Fluoridionen in Frage. Wenn erfindungsgemäß eine Magnesium - Aluminium - Legierung anodisch oxidiert wird, bilden sich aus den vorhandenen Aluminium Aluminationen, die mit Magnesiumionen ein schwerlösliches Magnesiumaluminat ergeben.

Die sich bildende Schutzschicht muß außerdem noch Poren oder leitfähige Stellen aufweisen, damit ein ausreichender Stromfluß gewährleistet ist. Dies wird durch die erfindungsgemäß dem Elektrolytbad zugesetzten Fluoridionen erreicht.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß es wichtig ist, daß nahe der zu beschichtenden Magnesiumoberfläche das richtige Verhältnis von Anionen zu Kationen vorliegt, da nur so eine hinreichend stabile dichte Schutzschicht erzeugt wird. Bei Verwendung eines konstanten Gleichstroms würde es in Nähe der Anode zu einer Anreicherung der Anionen kommen. Insbesondere würden sich dort die eine hohe Beweglichkeit aufweisenden  $\text{OH}^\ominus$ -Ionen stark anreichern, was zur Ausbildung einer Schicht von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  auf der Magnesiumoberfläche führen würde. Die Bildung einer  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Schicht ist jedoch wegen der geringeren Stabilität dieser Schicht unerwünscht. Außerdem würde durch eine Zunahme der Konzentration an  $\text{OH}^\ominus$ -Ionen in unerwünschter Weise die Bildung von molekularem Sauerstoff  $\text{O}_2$  begünstigt. Erfindungsgemäß wird deshalb das Bad, insbesondere durch Zugabe von puffernden Substanzen auf einen pH-Wert von 5 bis 12, vorzugsweise zwischen 8 und 9 eingestellt.

Man kann die in Nähe der zu beschichtenden Oberfläche gewünschte Konzentration an Anionen, die in die Schutzschicht eingebaut werden sollen, dadurch erzielen, daß man anstelle eines konstanten Gleichstroms einen kurzzeitig unterbrochenen Gleichstrom zuführt oder aber kurzzeitig gegenpolt, um so die Ausbildung von Magnesiumphosphat und Magnesiumfluorid und - falls eine Aluminium enthaltende Magnesiumlegierung oxidiert wird - die Ausbildung von Magnesiumaluminat zu ermöglichen.

Die Stromdichte beträgt insbesondere 1 bis 2 A/dm<sup>2</sup>. Vorzugsweise arbeitet man mit einem konstanten Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom einer Frequenz von zwischen 10 und 100 Hz. Die Überlagerung erfolgt durch Reihenschaltung von Gleichstromquelle und Sinusstromquelle, dessen Wechselspannungsanteil 15 - 30 % des Gleichspannungsanteils beträgt. Die Erzeugung von Wechselstrom einstellbarer Frequenz zur Überlagerung des Gleichstromes kann mit Hilfe von Frequenzumformern erfolgen. Dies sind z.B. Motor - Generatoreinheiten mit regelbarer Drehzahl, bei denen eine Änderung der Drehzahl zu einer proportionalen Frequenzänderung führt. Hierbei wird die Wechselspannung durch einen Regeltransformator entsprechend der Gleichspannung auf den gewünschten %-Anteil der Gleichspannung eingestellt. Vorzugsweise wird die Frequenz gewählt, mit der der Wechselstrom aus dem Netz zur Verfügung steht, also z.B. in der Bundesrepublik Deutschland mit 50 Hz oder in den USA mit 60 Hz.

Um den Aufwand für das geeignete Stromprofil zu mindern, kann erfindungsgemäß die anodische Oxidation auch mit gleichgerichtetem Wechselstrom, dessen Frequenz 50 Hz bzw. 60 Hz beträgt, mit einer Welligkeit von 15 bis 35 % durchgeführt werden. Die Gleichrichtung kann sowohl durch Einwegschaltung M1, vorzugsweise durch Mittelpunktschaltung M2 (nach DIN Entwurf 41 761), erfolgen. Die Glättung des so erzeugten Stromes erfolgt durch passende Induktivitäten, die die Welligkeit auf 15 - 35 % herabsetzen (Literatur z.B.: R. Jäger, Leistungselektronik Grundlagen und Anwendungen, Berlin 1977, Seite 75).

Alternativ hierzu ist auch das Arbeiten mit einem mit 30 bis 70 Hz gepulsten Gleichstrom möglich, wobei die Ausschaltzeit zwischen zwei Spannungsimpulsen gleich bis doppelt so lang ist, wie die Dauer der Spannungsimpulse. Die Pulsung des Gleichstromes kann sowohl durch elektronische wie mechanische Schalter erfolgen, die mit einem Frequenzgenerator angesteuert werden. Als elektronische Schalter eignen sich z.B. Schaltthyristoren. Ein ähnliches Stromprofil kann auch durch Einweggleichrichtung M1 (nach DIN Entwurf 41 761) eines Wechselstromes von 30 bis 70 Hz mit Phasenanschnitt erzeugt werden. Durch Änderung des Phasenanschnittwinkels läßt sich die Länge der Spannungsimpulse steuern (Literatur z.B.: O. Limann, Elektronik ohne Ballast, München 1973, Seite 347).

Zum Abpuffern des Elektrolytbads eignen sich insbesondere Amine, die schwach alkalisch reagieren und in der Regel Dissoziationskonstanten zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-7}$  aufweisen. Als solche Amine kommen insbesondere zyklische Amine wie z.B. Pyridin,  $\beta$ -Picolin, Piperidin und Piperazin in Frage. Diese Amine sind in der Regel gut wasserlöslich. Andere gut wasserlösliche Amine, die verwendet werden können, sind z.B. Natriumsulfanilat, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin oder Triethylamin. In besonders bevorzugter Weise wird Hexamethylenetetramin verwendet.

Erfindungsgemäß wird bei einer bis 400 Volt ansteigenden Spannung gearbeitet.

Unter einem erfindungsgemäßen alkaliarmen wässrigen Elektrolytbad ist vorzugsweise ein solches zu verstehen, das weniger als 100 mg/l Alkaliionen enthält. Die zu vermeidenden Ionen sind die der Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium etc. Das Ammoniumion wird hier nicht als Alkaliion angesehen.

Der Gehalt der Borat- oder Sulfationen in dem wässrigen Elektrolytbad beträgt vorzugsweise 10 bis 80 g/l. Der Gehalt an Phosphationen berechnet als  $H_3PO_4$  liegt vorzugsweise zwischen 10 und 70 g/l. Die Menge der in Kombination mit den Phosphationen zu verwendenden Fluoridionen beträgt berechnet als HF 5 bis 35 g/l.

5 Vor der anodischen Oxidation unter den erfindungsgemäßen Bedingungen werden die Werkstücke aus Magnesium- oder Magnesiumlegierungen den üblichen chemischen Vorbehandlungen zum Entfetten, insbesondere einer alkalischen Reinigung mit einem stark alkalischen Bad unterworfen. Anschließend folgt üblicherweise ein Säurebeizen z.B. mit verdünnten wässrigen Lösungen von Phosphorsäure und Schwefelsäure und erforderlichenfalls auch noch eine Aktivierung mit Flußsäure.

10 Die erfindungsgemäß erzeugten Schutzschichten auf der Oberfläche der Magnesiumlegierungen oder des Reinformmagnesiums werden vorzugsweise noch lackiert oder einer Nachbehandlung unterzogen.

Die erfindungsgemäß erzeugten Schutzschichten bilden einen sehr guten Haftgrund für Lacke, wie sie für Werkstücke aus Magnesium, Aluminium oder Zink üblich sind. Dazu gehören u.a. Zweikomponenten-Lacke auf Polyurethanbasis, Acrylharz-, Epoxydharz- und Phenolharzlacke.

15 Erprobt wurden unter vielen anderen die folgenden handelsüblichen Produkte:

- 1.) Aqualac 8,
- 2.) VP 5140 (Degussa) Methacrylsäureester,
- 3.) VKS 20 (Phenolharz),
- 4.) Araldit 985 E,
- 20 5.) Wasserglas +  $CO_2$
- 6.) PTFE - Dispersion

Die Produkte 3, 4, 5 und 6 ergaben eine deutlich erkennbare Steigerung der Korrosionsbeständigkeit der Schichten. Die in Produkt 6 behandelte Schicht ergab zusätzlich eine erhebliche Verminderung des Reibungskoeffizienten.

25 Zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften (Gleitfähigkeit, Trockenschmiereigenschaften) einer derartig beschichteten Oberfläche kann auch eine Nachbehandlung mit einem Festschmierstoff erfolgen, der sich in den vorhandenen Poren verankern kann. Als solche Schmierstoffe eignen sich z.B. fluoridierte und/oder chlorierte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen sowie Molybdädisulfid und Graphit.

30 Eine bevorzugte Nachbehandlung der erfindungsgemäßen Schutzschichten erfolgt mit der wässrigen Lösung eines Alkalisilikats. Durch diese Nachbehandlung reagiert das in der Schutzschicht besonders in den Poren vorhandene  $Mg(OH)_2$  mit dem Alkalisilikat zu schwerlöslichem Magnesiumsilikat und Alkalihydroxid. Vorzugsweise wird das dem Alkalisilikatbad entnommene Werkstück mit der Schutzschicht in einem zweiten Schritt einer kohlendioxidreichen Atmosphäre ausgesetzt. Dabei bildet das restliche  
35 "Wasserglas" aus der Silikatbehandlung mit dem  $CO_2$  der Atmosphäre  $SiO_2$  und Alkalicarbonat, da die stärkere Kohlensäure die schwächere Kieselsäure aus ihrer Verbindung verdrängt. Durch das  $SiO_2$  werden die Poren der Schutzschicht geschlossen, wobei dieser Prozeß durch die Begasung mit  $CO_2$  noch beschleunigt wird. Da bei Verwendung von stärkeren Säuren im äußeren Bereich der Poren eine rasche Fällung von  $SiO_2$  erfolgt, kann das im Inneren der Poren befindliche Alkalisilikat dann nicht mehr reagieren.  
40 Die durchgehende Fällung von  $SiO_2$  in den Poren durch die schwache Kohlensäure ergibt dagegen einen wesentlich besseren Korrosionsschutz.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiter Magnesiumlegierungen, die mit einer Magnesiumphosphat und Magnesiumfluorid enthaltenden Schutzschicht mit einer Dicke von 15 bis 30  $\mu m$  und einer Verschleißbeständigkeit gemessen mit dem Taber-Abraser (CS 10, 10 N) von weniger als 20 mg Massenverlust nach  
45 10 000 Umdrehungen überzogen sind.

Die Aufbringung einer Schutzschicht, die diesen Bedingungen genügt, kann z.B. mit Hilfe des oben geschilderten erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen.

Die Korrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Magnesiumlegierungen beträgt nach Aufbringen der Schutzschicht vorzugsweise weniger als 10 Korrosionspunkte/ $dm^2$  nachdem eine Probe der Legierung  
50 einer Expositionszeit von 240 h im Salzsprühtest gemäß DIN 50021 SS ausgesetzt wurde.

Für das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung von korrosions- und verschleißbeständigen Schutzschichten eignen sich außer Reinformmagnesium insbesondere die Magnesiumgußlegierungen der ASTM-Bezeichnungen AS41, AM 60, AZ61, AZ63, AZ81, AZ91, AZ92, HK31, QE22, ZE41, ZH62, ZK51, ZK61, EZ33, HZ32 sowie die Knetlegierungen AZ31, AZ61, AZ80, M1, ZK60, ZK40.

55 Vorzugsweise enthält bei den erfindungsgemäßen Magnesiumlegierungen die Schutzschicht zusätzlich Hydroxid-, Borat-, Aluminat-, Phenolat- oder Silikationen. Die Schutzschicht enthält vorzugsweise insbesondere in den Poren Siliciumdioxid, das durch die oben beschriebene Nachbehandlung der Schutzschicht mit einer wässrigen Lösung eines Alkalisilikats erhalten werden kann. Die Farbe der auf die

erfindungsgemäßen Magnesiumlegierungen aufgetragenen Schutzschicht ist vorzugsweise weiß bis weißlich – grau oder beige.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand der Beispiele näher erläutert.

#### 5 Beispiel 1

Die zu behandelnden Oberflächen von Magnesium bzw. Magnesiumlegierungen wurden zunächst in einem alkalischen Reinigungsbad vorbehandelt. Dieses Reinigungsbad hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

10

Natriumhydroxid	50 g/l
Trinatriumphosphat	10 g/l
Netzmittel/synthetische Seife	1 g/l

15

Auf diese Behandlung im alkalischen Reinigungsbad folgte eine Beizung in einem Bad der nachfolgenden Zusammensetzung:

20

Phosphorsäure (85 %ig)	380 ml/l
Schwefelsäure (98 %ig)	16 ml/l
Wasser	604 ml/l

Die Beizung wurde bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt, wobei die Behandlungsdauer ca. 30 Sekunden betrug. Nach der Beizung wurde die Oberflächenprobe in Flußsäure aktiviert.

Anschließend erfolgte die anodische Oxidation zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Schutzschicht. Dabei wurde ein Elektrolytbad mit der nachfolgenden Zusammensetzung verwendet:

30

HF	30 g/l
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60 g/l
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	70 g/l

pH – Wert 8,9 (eingestellt mit Ammoniak).

Die anodische Oxidation erfolgte mit einem mit Wechselstrom von 50 Hz überlagerten Gleichstrom. Es wurde eine bis 240 V steigende Spannung verwendet. Die Dauer der anodischen Oxidation betrug ca. 15 Minuten. Die Schichtdicke der auf den behandelten Oberflächen erzeugten Schutzschicht betrug ca. 20 µm.

#### 40 Beispiel 2

Nach einer Vorbehandlung wie bei Beispiel 1 wurde die Magnesiumlegierung AZ 91 in einem Elektrolyten nachfolgender Zusammensetzung und den angegebenen Bedingungen anodisiert:

45

Flußsäure (H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ) (40 %ig)	28 g/l
Phosphorsäure (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) (98 %ig)	58 g/l
Borsäure (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	35 g/l
Hexamethylentetramin	360 g/l
pH – Wert: 7,0 – 7,3 eingestellt mit NH <sub>4</sub> OH (25 %ig)	
Stromdichte: 1,4 A/dm <sup>2</sup> (gleichgerichteter Wechselstrom, Welligkeit ca. 28 %)	
Endspannung: 325 V	
Elektrolyt – Temperatur: 15 °C	
Expositionszeit: 15 Minuten	

55

Nach der Anodisation wurde die erhaltene Schicht nach Patentanspruch 10 und 11 behandelt. Die erhaltene Schichtdicke betrug 21 µm.

In einem Korrosionstest nach DIN 50 021 SS zeigte die so erhaltene Schicht nach 500 Stunden 2 Korrosionspunkte / dm<sup>2</sup>.

Die Verschleißbeständigkeit im Taber – Abraser – Test betrug 30 mg Massenverlust nach 10<sup>4</sup> Umdrehungen.

### Beispiel 3

Nach Vorbehandlung wie bei Beispiel 1 wurde die Magnesiumlegierung Mg Al 6 Zn in einem Elektrolyten nachfolgender Zusammensetzung und den angegebenen Parametern anodisiert:

Flußsäure (H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ): (40 %ig)	30 g/l
Phosphorsäure (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) (98 %ig)	60 g/l
Borsäure (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ):	70 g/l
Dimethylamin: (40 %ig)	260 g/l
pH – Wert 8,4 eingestellt mit NH <sub>4</sub> OH (25 %ig)	
Stromdichte: 1,4 A/dm <sup>2</sup> (gepulster Gleichstrom 40 Hz, Einschalt : Ausschaltzeit = 1 : 2)	
Elektrolyt – Temperatur: 15 °C	
Endspannung 320 V am Ende der Behandlungszeit kurzfristig 400 V	
Expositionszeit: 25 Minuten	
Nachbehandlung: wie im Beispiel 2	

Die Korrosions – und Verschleißbeständigkeit der erhaltenen Schicht war analog der im Beispiel 2 beschrieben.

### Patentansprüche

- Verfahren zur Erzeugung von korrosions – und verschleißbeständigen Schutzschichten auf Magnesium oder Magnesiumlegierungen durch anodische Oxidation, dadurch gekennzeichnet, daß man ein wäßriges Elektrolytbad verwendet, das
  - 10 bis 80 g/l Borat – oder Sulfationen,
  - 10 bis 70 g/l Phosphationen und
  - 5 bis 35 g/l Fluoridionen
 und weniger als 100 mg/l Alkaliionen enthält, und das auf einen pH – Wert von 5 bis 11, vorzugsweise 7 bis 9, eingestellt ist, und daß man mit Gleichstrom bei steigender Spannung bis 400 Volt arbeitet und den Gleichstrom kurzzeitig unterbricht oder gegenpolt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem konstanten Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom von 10 bis 100 Hz, dessen Stromdichte 15 bis 35 % des Gleichstroms beträgt, gearbeitet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit gleichgerichtetem Wechselstrom mit einer Welligkeit von 15 bis 35 % gearbeitet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem mit 30 bis 70 Hz gepulsten Gleichstrom gearbeitet wird, wobei die Ausschaltzeit zwischen zwei Spannungsimpulsen gleich bis doppelt so lang ist, wie die Dauer der Spannungsimpulse.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad mit einem Amin abgepuffert ist.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad durch Hexamethylentetramin abgepuffert ist.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Stromdichte von 1 bis 2 A/dm<sup>2</sup> gearbeitet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht mit der wässrigen Lösung eines Alkalisilikats nachbehandelt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das dem Alkalisilikatbad entnommene Werkstück mit der Schutzschicht einer kohlendioxidreichen Atmosphäre ausgesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht lackiert wird.
11. Magnesiumlegierung mit einer Magnesiumphosphat und Magnesiumfluorid enthaltenden oxidischen Schutzschicht einer Dicke von 15 bis 30 µm und einer Verschleißbeständigkeit, gemessen mit dem Taber-Abraser (CS 10, 10 N) von weniger als 20 mg Massenverlust nach 10 000 Umdrehungen, erhältlich nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 10.
12. Magnesiumlegierung nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch eine Korrosionsbeständigkeit von weniger als 10 Korrosionspunkten/dm<sup>2</sup> nach einer Expositionszeit von 240 h im Salzsprühtest nach DIN 50 021 SS.
13. Magnesiumlegierung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht zusätzlich Magnesiumhydroxid-, -borat-, -aluminat-, -phenolat oder -silikat enthält.
14. Magnesiumlegierung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht, insbesondere in den Poren, Siliziumdioxid enthält.
15. Magnesiumlegierung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die erzeugte Schutzschicht weiß bis weißlich-grau oder beige ist.

#### Claims

1. A process for producing corrosion- and wear-resistant protective layers on magnesium or magnesium alloys by anodic oxidation, characterized in that an aqueous electrolyte bath is used which contains
  - a) 10 to 80 g/l borate or sulphate ions,
  - b) 10 to 70 g/l phosphate ions and
  - c) 5 to 35 g/l fluoride ionsand less than 100 mg/l alkali ions and which is adjusted to a pH value of from 5 to 11, preferably 7 to 9, and in that the operation is effected with direct current at a voltage increasing to 400 Volts and the direct current is temporarily interrupted or switched to opposite poles.
2. A process according to claim 1, characterized in that the operation is effected with a constant direct current with superposed alternating current of from 10 to 100 Hz, whose current density amounts to from 15 to 35 % of the direct current.
3. A process according to claim 1, characterized in that the operation is effected with rectified alternating current with a ripple factor of from 15 to 35 %.
4. A process according to claim 1, characterized in that the operation is effected with a direct current pulsed with 30 to 70 Hz, the off time between two voltage pulses being between the same length as and twice as long as the duration of the voltage pulses.
5. A process according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the bath is buffered with an amine.
6. A process according to any one of claims 1 to 5, characterized in that the bath is buffered by hexamethylene tetramine.
7. A process according to any one of claims 1 to 6, characterized in that the operation is effected at a current density of from 1 to 2 A/dm<sup>2</sup>.

8. A process according to any one of claims 1 to 7, characterized in that the layer is subjected to after - treatment with an aqueous solution of an alkali silicate.
9. A process according to claim 8, characterized in that the workpiece with the protective layer removed  
5 from the alkali silicate bath is exposed to a carbon dioxide - rich atmosphere.
10. A process according to any one of claims 1 to 9, characterized in that the protective layer is coated.
11. A magnesium alloy with an oxidic protective layer containing magnesium phosphate and magnesium  
10 fluoride of a thickness of from 15 to 30  $\mu\text{m}$  and a wear - resistance, measured with the Taber - Abraser (CS 10, 10 N) of less than 20 mg mass loss after 10,000 revolutions, obtainable by the process according to any one of claims 1 to 10.
12. A magnesium alloy according to claim 11, characterized by a corrosion resistance of less than 10  
15 corrosion points/dm<sup>2</sup> after an exposure time of 240 hrs in the salt spray test according to DIN 50 021 SS.
13. A magnesium alloy according to claim 11 or claim 12, characterized in that the protective layer  
20 additionally contains magnesium hydroxide, magnesium borate, magnesium aluminate, magnesium phenolate or magnesium silicate.
14. A magnesium alloy according to any one of claims 11 to 13, characterized in that the protective layer contains silicon dioxide, especially in its pores.
- 25 15. A magnesium alloy according to any one of claims 11 to 14, characterized in that the protective layer produced is white to grey - white or beige.

#### Revendications

- 30 1. Procédé d'obtention de revêtements protecteurs résistant à la corrosion et à l'usure sur du magnésium ou sur des alliages de magnésium par oxydation anodique, caractérisé en ce qu'on utilise un bain aqueux d'électrolytes qui contient
  - a) 10 à 80 g/l d'ions borate ou sulfate,
  - 35 b) 10 à 70 g/l d'ions phosphate, et
  - c) 5 à 35 g/l d'ions fluorureet moins de 100 mg/l d'ions alcalins et dont le pH peut être ajusté à une valeur de 5 à 11, de préférence de 7 à 9, et en ce qu'on opère avec un courant continu en faisant croître la tension jusqu'à 400 volts et en interrompant brièvement le courant continu et en inversant sa polarité.  
40
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on opère avec un courant continu constant auquel on superpose un courant alternatif de 10 à 100 Hz dont la densité de courant s'élève à 15 - 35 % du courant continu.
- 45 3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on opère avec du courant alternatif redressé ayant une ondulation de 15 à 35 %.
4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on opère avec un courant continu pulsé de 30 - 70 Hz, le temps de coupure entre deux impulsions de tension étant aussi long et jusqu'à deux fois  
50 plus long que la durée des impulsions de tension.
5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le bain est tamponné avec une amine.
- 55 6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le bain est tamponné par l'hexaméthylènetétramine.



**EP 0 333 048 B1**

7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on opère avec une densité de courant de 1 à 2 A/dm<sup>2</sup>.
- 5 8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le revêtement est post-traité avec la solution aqueuse d'un silicate alcalin.
9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la pièce usinée portant le revêtement protecteur, retirée du bain de silicate alcalin, est exposée à une atmosphère riche en anhydride carbonique.
- 10 10. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la couche protectrice est recouverte de laque.
11. Alliage de magnésium portant un revêtement d'oxyde protecteur contenant du phosphate de magnésium et du fluorure de magnésium, en une couche de 15 à 30 µm d'épaisseur et ayant une résistance à l'usure, mesurée avec l'appareil d'abrasion de Taber (CS 10, 10N) représentant une perte de masse de moins de 20 mg après 10 000 tours, pouvant être obtenu par le procédé suivant les revendications 1 à 10.
- 15 12. Alliage de magnésium suivant la revendication 11, caractérisé par une résistance à la corrosion de moins de 10 points de corrosion au dm<sup>2</sup> après un temps d'exposition de 240 h dans l'essai de pulvérisation de sel selon la norme DIN 50 021 SS.
- 20 13. Alliage de magnésium suivant la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que le revêtement protecteur contient en outre de l'hydroxyde, du borate, de l'aluminate, du phénate ou du silicate de magnésium.
- 25 14. Alliage de magnésium suivant l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que le revêtement protecteur contient du dioxyde de silicium, en particulier dans les pores.
- 30 15. Alliage de magnésium suivant l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que le revêtement protecteur produit a une couleur allant du blanc au gris blanchâtre ou au beige.

35

40

45

50

55